CHAPITRE 2 : Titrages Acido-Basiques

I. Quelques définitions

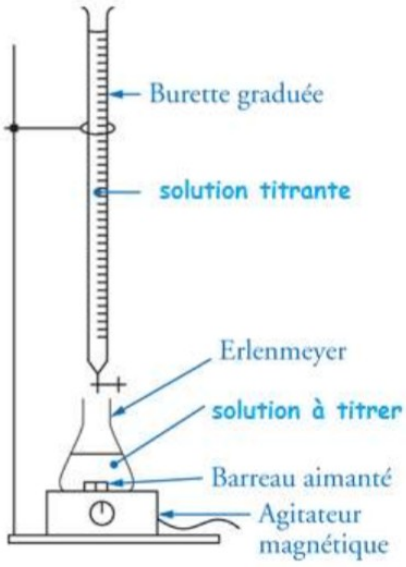
Le DOSAGE : Effectuer un dosage c'est déterminer la concentration molaire d'une espèce dans une solution. Il y a plusieurs techniques de dosage, le **dosage par étalonnage** et aussi le **dosage par titrage**.

Il existe **deux** types de **dosage par étalonnage** :
- Le **dosage conductimétrique**
- Le **dosage spectrophotométrique**

Le TITRAGE : Lors **d'un titrage on fait réagir un réactif titrant avec le réactif titré à doser**.
Il existe **3** types de **titrage** :
- Le **titrage pH-métrique**
- Le **titrage conductimétrique**
- Le **titrage colorimétrique**

II. Principe du titrage

L'espèce dont on doit **déterminer la quantité de matière** s'appelle **l'espèce titrée**
La **prise d'essai** est un **volume de solution contenant l'espèce titrée** prélevée à l'aide d'une pipette jaugée.



Une solution dite **titrante** est ajoutée progressivement dans **la prise d'essai** sous agitation, à l'aide d'une burette graduée .
Elle contient une **espèce qui réagit avec le réactif titré** : elle est appelée **réactif titrant** et sa concentration est connue.

Alors l'espèce titrée est détruite par cette réaction (contrairement à un dosage où on conserve l'espèce intacte).
La réaction entre l'espèce titrante et l'espèce à doser doit être **totale et rapide**.
On dose un acide avec une base forte, et une base avec un acide fort.

III. Réaction de titrage et équations

Dans un **titrage acide/base**, la réaction support du titrage est une **réaction acido-basique**. Si le réactif titré est un acide, le réactif titrant est une base inversement.

La réaction de titrage doit être **totale ou quasi-totale, rapide et spécifique** du réactif titré. Le signe utilisé pour symboliser la transformation support du titrage doit donc être une **flèche simple**.

- **Titrage d'un acide fort ou d'une base forte :**

Le seul acide présent dans une solution **d'acide fort est l'ion oxonium H_3O^+.** L'équation de la réaction de son titrage par l'ion **hydroxyde HO^-** est :

$$HO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} \rightarrow 2\ H_2O_{(l)}$$

De même, la seule base présente dans **une solution de base forte est l'ion hydroxyde HO^-** . L'équation de la réaction de son titrage **par l'ion oxonium H_3O^+** est :

$$HO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} \rightarrow 2\ H_2O_{(l)}$$

- **Titrage d'un acide faible ou d'une base faible :**

Une solution d'acide faible contient deux acides AH et H_3O^+et une solution de base faible contient deux bases B et HO^- **,** en raison de la dissociation partielle dans l'eau. Pour écrire l'équation de la réaction de titrage, la dissociation est ignorée sans que cela ne fausse les résultats du titrage.

L'acide considéré sous forme AH et l'équation de titrage s'écrit :

$$AH_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \rightarrow A^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

La base est considérée sous forme B et l'équation de titrage s'écrit :

$$B_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} \rightarrow BH^+_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

Exemple : Une solution d'acide chlorhydrique **$H_3O^+ + Cl^-$** de concentration C=0,1 mol.L^-1 est ajoutée progressivement à un volume V=20,0 mL de solution diluée d'ammoniac **NH_3** .

La solution de concentration connue est la solution d'acide chlorhydrique, le réactif titrant est l'acide H_3O^+. L'équation de la réaction support du titrage est :

$$NH_3 + H3O+ \rightarrow NH_4^+ + H2O$$

IV. Équivalence du titrage

L'équivalence du titrage est le moment précis où le réactif titré est entièrement consommé ; **il n'y a plus de réactif titré ni de de réactif**

Lorsque le réactif titrant versé et le réactif titré, présent dans l'erlenmeyer, sont en **proportions stœchiométriques et ont entièrement réagit**, on se trouve à **l'équivalence du titrage**. On peut déterminer la concentration de la solution à titrer:

réaction de titrage (ou dosage) : **a.A+b.B -> c.C +d.D**

À l'équivalence:

titrant en excès.

$$n(A)_{initiale} - a.x_{max} = 0$$

$$x_{max} = \frac{n(A)_{initiale}}{a}$$

$$n(B)_{versé,\,équivalence} - b.x_{max} = 0$$

$$x_{max} = \frac{n(B)_{versé,\,équivalence}}{b}$$

$$\frac{n(A)_{initiale}}{a} = \frac{n(B)_{versé,\,équivalence}}{b}$$

Le point équivalent peut être déterminé par trois méthodes :

- La méthode des **tangentes parallèles** (méthode graphique)
- La méthode de la **dérivée** (méthode numérique qui nécessite l'utilisation d'un tableur)
- L'utilisation d'un **indicateur coloré.**

V. Détermination expérimentale de l'Équivalence

A/ Titrage conductimétrique

nitrate d'argent ($Ag^+_{(aq)} + NO_3^-{}_{(aq)}$). On obtient une courbe $\sigma = f(V_{titrant})$ similaire à celle obtenue sur la figure précédente. L'équation de dosage:

$Ag^+_{(aq)} + NO_3^-{}_{(aq)}) + Cl^-_{(aq)} = AgCl_{(s)} + NO_3^-{}_{(aq)}$

Expliquer la forme de la courbe.

La conductivité de la solution est :

$$\sigma = \lambda(Cl^-).[Cl^-] + \lambda(NO_3^-).[NO_3^-] + \lambda(Ag^+).[Ag^+]$$

Avant l'équivalence : Les ions chlorures sont consommés, leur concentration diminue. La concentration en ions argent est quasi nulle. La concentration en ions nitrate augmente. A chaque fois qu'un ion chlorure réagit, un ion nitrate tombe dans le bécher. C'est comme ci un ion nitrate remplaçait un ion chlorure. Comme les ions chlorure ont une meilleure conductivité molaire ionique ($\lambda(Cl^-) > \lambda(NO_3^-)$, la conductivité diminue. On obtient une droite de pente négative.

Après équivalence: Il n'y a plus d'ions chlorure. La concentration en ion argent et nitrate augmente.

le lait par les ions a
donc la conductivité augm
ses 2 droites est le point

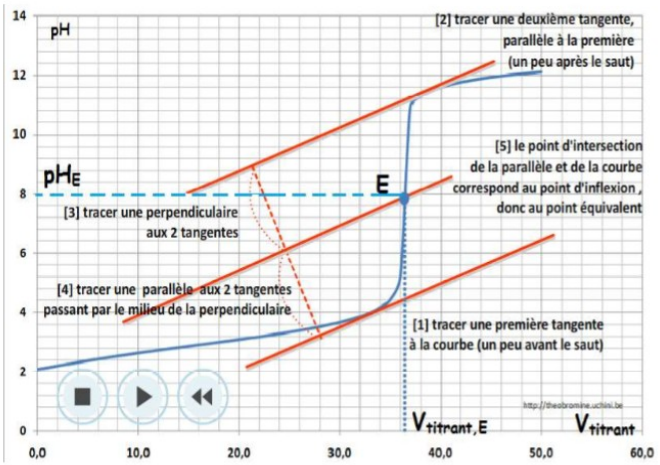
B. Titrage pHmétriqu

Animation Réalisation d'u
Quel point particulier cor

Lors d'un dosage pHmét
brusque variation de pH
dérivée de la courbe pH
un extremum. On réalise un titrage pHmétrique lorsque la réaction de dosage, **rapide et totale**, est une **réaction acide-base.**

Pour déterminer le point équivalent E ($V_{titrant,E}$, pH_E), on utilise 2 méthodes.

Méthode 1: méthode des tangentes clique sur



point équivalent E ($V_{titrant,E}$, pH_E),

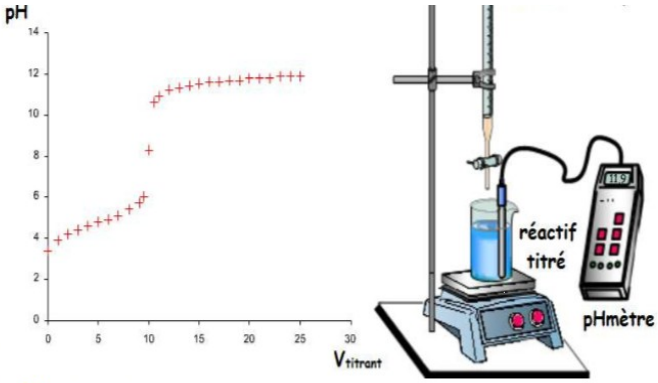
Méthode 2: tracer la courbe $\frac{dpH}{dV_{titrant}} = f(V_{titrant})$ **. L'extrémum de cette courbe correspond au point d'inflexion c'est à dire à l'équivalence.**

Cette courbe permet d'obtenir le volume versé à l'équivalence $V_{titrant,E}$

Remarque: le pH_E est déterminé avec la courbe $pH = f(V_{titrant})$.

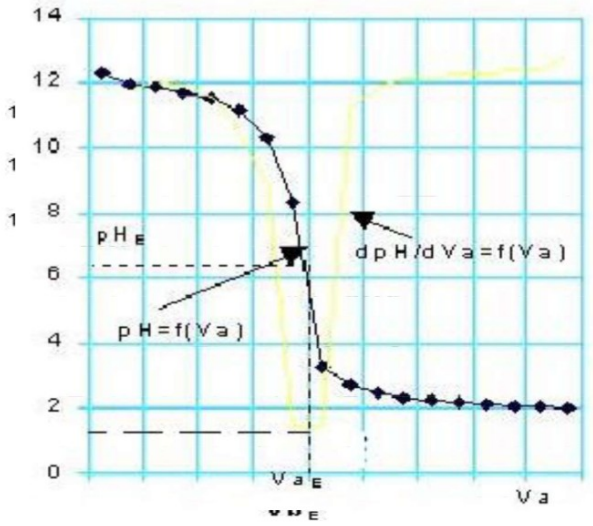
Exemple 1: On dose un acide A par une base B. La courbe dpH/dVb = f(Vb) passe par un maximum correspondant à l'équivalence

Exemple 2: on dose une base par un acide, la courbe dpH/dVa = f(Va) passe par un minimum correspondant à l'équivalence.



l'animation.

1) tracer une première tangente à la courbe (un peu avant le saut de pH)
2) tracer une seconde tangente après le saut
3) tracer une perpendiculaire aux 2 tangentes
4) tracer une parallèle aux 2 tangentes passant par le milieu de la perpendiculaire
5) le point d'intersection de la parallèle et de la courbe correspond au point d'inflexion, donc au



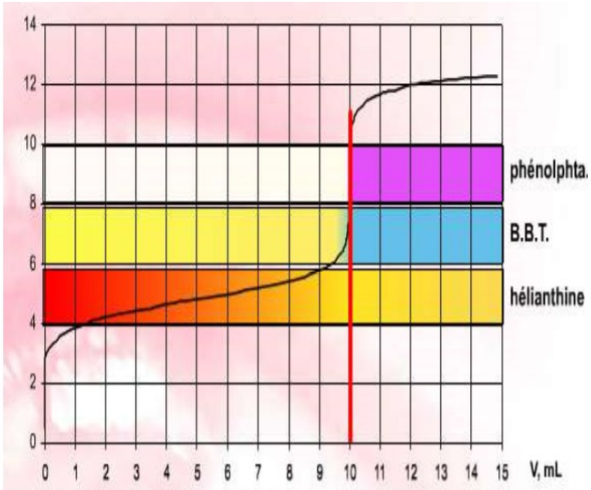
C. Dosage colorimétrique.

Cliquer sur l'animation dosage direct colorimétrique. Sur quel critère doit-on choisir un indicateur coloré pour effectuer un dosage direct colorimétrique?

On peut repérer l'équivalence à l'aide d'un **indicateur coloré**. Un indicateur coloré est un **couple acide base** dont les 2 espèces n'ont **pas la même teinte**. Il est nécessaire que la **zone de virage** de l'indicateur coloré **englobe le point équivalent** pour que la détermination de l'équivalence soit la plus précise possible.

Exemple: on effectue le dosage d'un acide par une base. Le pH à l'équivalence est 10. On utilisera comme indicateur coloré la phénolphtaléine car pour pH < 10 sa couleur est rose et pour pH > 10 la couleur est bleue.

P



Sur cette image, il devient clair que le changement de couleur de la phénolphtaléïne est le seul qui soit suffisamment brutal pour permettre une détermination précise du volume équivalent . Le B.B.T. peut être utilisé "à la rigueur" si l'on ne dispose pas d'indicateur mieux adapté mais l'hélianthine ne permet pas le dosage .
N'oubliez pas que le dispositif expérimental ne vous permet pas de tracer la courbe de variation de pH !